

**THERMOSETTING RESIN COMPOSITION FOR LAMINATE**

Patent Number: JP4013717  
Publication date: 1992-01-17  
Inventor(s): ENOKI HISAFUMI; others: 02  
Applicant(s):: SUMITOMO BAKELITE CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP4013717  
Application Number: JP19900115060 19900502  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08G59/62 ; B32B15/08 ; C08G59/40 ; C08L63/00 ; H05K1/03  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:**To obtain the title composition having high excellent workability, curing properties, heat resistance, water-vapor resistance and toughness, not causing cracks during processing with a drill, comprising a specific propargyl etherified resin and an epoxy resin.  
**CONSTITUTION:**The objective composition comprising (A) a propargyl etherified phenol aromatic hydrocarbon resin shown by formula I (R1 and R2 are is H or -CH3; a to c are percentage of each structural unit and 0-100 with the proviso that the total of a to c is 100) and/or a propargyl etherified hydroxystyrene styrene copolymer resin shown by formula II (d to f are percentage of each unit and 0-100 with the proviso that the total of d to f is 100) and (B) an epoxy resin. The resin shown by formula I is preferably obtained by reacting a phenol modified xylene resin, etc., with propargyl chloride. The resin shown by formula II is preferably obtained by the similar method using hydroxystyrene styrene copolymer as a raw material.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

[TOP](#)

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-13717

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 G 59/62  
B 32 B 15/08  
C 08 G 59/40  
C 08 L 63/00  
H 05 K 1/03

識別記号

NJS  
J  
NKH  
NJN  
D

庁内整理番号

8416-4J  
7148-4F  
8416-4J  
8416-4J  
7011-4E

⑬ 公開 平成4年(1992)1月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 積層板用熱硬化性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-115060

⑰ 出 願 平2(1990)5月2日

⑱ 発 明 者 榎 尚 史 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内  
⑱ 発 明 者 鈴木 憲 一 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内  
⑱ 発 明 者 大 久 保 光 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内  
⑲ 出 願 人 住友ベークライト株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

## 明 細 書

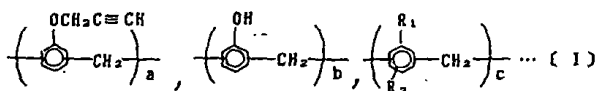
## 1. 発明の名称

積層板用熱硬化性樹脂組成物

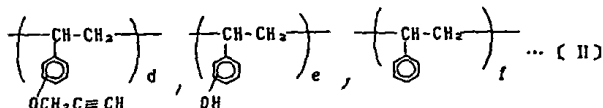
## 2. 特許請求の範囲

(1) (A) 下記式(Ⅰ)の組成で示されるプロパルギルエーテル化フェノール・芳香族炭化水素樹脂又は/及び下記式(Ⅱ)の組成で示されるプロパルギルエーテル化ヒドロキシスチレン・スチレン共重合樹脂と、

(B) エポキシ樹脂とを含有することを特徴とする積層板用熱硬化性樹脂組成物。

(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: -H 又は -CH<sub>3</sub>)

0 &lt; a, b, c &lt; 100 かつ a + b + c = 100

a, b, c は各組成の百分率を示す。)
$$\left( \text{CH} \right)_d, \left( \text{CH} \right)_e, \left( \text{CH} \right)_f \dots (II)$$


(0 < d, e, f < 100 かつ d + e + f = 100  
d, e, f は各組成の百分率を示す。)

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、作業性、硬化性が良好で、耐熱性と耐湿性に優れた低誘電率の積層板用熱硬化性樹脂組成物に関するものである。

(従来技術)

近年、高周波領域で用いられるプリント配線板に、耐熱性で、かつ低誘電率、低誘電正接の積層板用樹脂が望まれている。

これに対し、誘電率の小さいフッ素樹脂やポリフェニレンオキシドなどの熱可塑性樹脂が提案されているが、耐熱性が低く信頼性に欠けるなどの問題点がある。

また、誘電率が低く耐熱性の良好な樹脂として、ゴム変性ポリマレイミド(特開昭62-127310号公報)やトリアジン樹脂(特公昭45-11712号公報など)も提案されている。

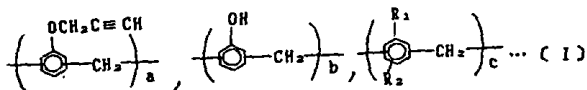
しかし前者はゴムとポリマレイミドとの相溶性が悪く、硬化樹脂は脆く、可撓性に欠け、スルホール加工時にクラックが発生し易い。後者は吸湿性が大きく製品が不安定で、耐湿性、信頼性に欠けている。

(発明が解決しようとする課題)

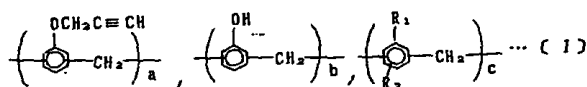
本発明の目的とするところは、作業性、硬化性が良好で、耐熱性、耐湿性、靱性に優れた低誘電率の積層板用熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、(A)下記式(I)の組成で示されるプロパルギルエーテル化フェノール・芳香族炭化水素樹脂又は/及び下記式(II)の組成で示されるプロパルギルエーテル化ヒドロキシスチレン・スチレン共重合樹脂と、(B)エポキシ樹脂とを含有することを特徴とする積層板用熱硬化性樹脂組成物である。



たもので、下記式(I)の組成で示されるものである。



(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: -H 又は -CH<sub>3</sub>)

0 < a, b, c < 100 かつ a + b + c = 100

a, b, c は各組成の百分率を示す。

好ましくは、30 ≤ a ≤ 70、30 ≤ c ≤ 70が良い。

a成分は、耐熱性、靱性、硬化性の向上に効果があり、少な過ぎると上記の特性が低下する。また多過ぎると、逆にc成分が少なくなり、c成分の特徴が薄れる。

b成分は、少ないほど良い。

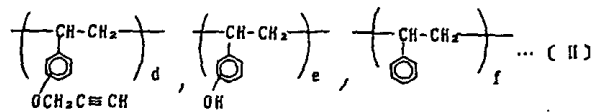
c成分は、耐湿性、低吸水、低誘電率、低誘電正接などの特性に効果があり、少な過ぎるとこれらの特徴が薄れる。また多過ぎると、逆にa成分が少なくなり、耐熱性、靱性、硬化性が低下する。

本発明において用いられるプロパルギルエーテル化ヒドロキシスチレン・スチレン共重合樹脂は

(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: -H 又は -CH<sub>3</sub>)

0 < a, b, c < 100 かつ a + b + c = 100

a, b, c は各組成の百分率を示す。



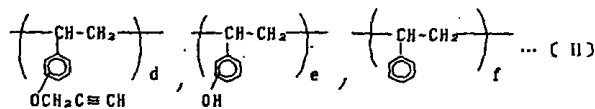
(0 < d, e, f < 100 かつ d + e + f = 100

d, e, f は各組成の百分率を示す。)

(作用)

本発明において用いられるプロパルギルエーテル化フェノール・芳香族炭化水素樹脂は、トルエン樹脂、キシレン樹脂又はキシリレン・ジアルキルエーテルとフェノール類又はフェノール樹脂とを反応させて得られるフェノール・芳香族炭化水素樹脂、例えばフェノール変性キシレン樹脂(三菱瓦斯化学調製ニカノールP-100など)やフェノールアルキル樹脂(三井東圧調製ミレックスXL-225など)を、塩化プロパルギル又は臭化プロパルギルと反応させ、プロパルギルエーテル化し

ヒドロキシスチレン・スチレン共重合物(例えば、丸善石油化学調製マルカ・リンカーCSTなど)を、塩化プロパルギル又は臭化プロパルギルと反応させ、プロパルギルエーテル化したもので、下記式(II)の組成で示されるものである。



(0 < d, e, f < 100 かつ d + e + f = 100

d, e, f は、各組成の百分率(%)を示す)

好ましくは、30 ≤ d ≤ 70、30 ≤ f ≤ 70が良い。

d成分は、耐熱性、靱性、硬化性の向上に効果があり、少な過ぎるとこれらの特徴が薄れる。また多過ぎると、逆にf成分が少なくなり、f成分の特徴が薄れる。

e成分は、少ないほど良い。

f成分は、耐湿性、低吸水、低誘電率、低誘電正接などの特性に効果があり、少な過ぎるとこれらの特徴が薄れる。また多過ぎると、逆にd成分が少なくなり、耐熱性、靱性、硬化性が低下する。

エポキシ樹脂としては、分子内に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するもので、例えば、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック系エポキシ樹脂、クレゾールノボラック系エポキシ樹脂、その他の多官能エポキシ樹脂を用いることができる。

エポキシ樹脂を配合することによって、後硬化を必要とせず、作業性、硬化性、接着性がより向上するが、多過ぎると耐熱性、誘電率、誘電正接が悪化する。好ましくは、プロパルギルエーテル化フェノール芳香族炭化水素樹脂又はノ及びプロパルギルエーテル化ヒドロキシスチレン・スチレン共重合樹脂 100重量部に対し、2~200重量部が良い。更に好ましくは10~100重量部が良い。

本発明の積層板用熱硬化性樹脂は、必要に応じて、エポキシ樹脂、硬化剤、シアネート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、マレイミド樹脂などの熱硬化性樹脂や、3級アミン類、イミダゾール類、ホスフィン類、有機過酸

化物などの硬化促進剤を併用することもできる。

ワニス溶剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの高沸点極性溶剤も使用できるが、低温、短時間で溶剤の除去が可能な作業性の良い、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、2,5-ジメチルテトラヒドロフラン、2-エチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサンなどの環状エーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類がより好ましい。これらの溶剤は、2種以上を併用しても構わない。

#### (実施例)

##### 【プロパルギルエーテル化物の合成】

##### 合成例1~2 及び 参考例1

攪拌装置、還流冷却器、温度計及び滴下ロートを付けた反応容器に、第1表の処方に従って、水

酸化カリウムと、水ノアセトン(1/1)の混合溶媒を入れて溶解させ、これにフェノール・芳香族炭化水素樹脂、ヒドロキシスチレン・スチレン共重合物又はフェノール樹脂を添加し、溶解させた。

この溶液を加熱し、塩化プロパルギルを滴下して、還流下3時間反応させた。その後、塩酸で中和して、アセトンと未反応の塩化プロパルギルを留去し、トルエン1リットルを添加した。分液ロートに移し、水洗を3回行い、エバポレーターで溶媒を除去した。

得られた樹脂の反応率(フェノール性水酸基の反応率)を第1表に示した。

##### 実施例1~2

プロパルギルエーテル化物、エポキシ樹脂及び硬化剤を、第2表の配合に従って、粘度が5±3ポイズ(25℃)になるように、トルエンに溶かした。

このワニスを、表面処理を行ったガラスクロス(Eガラス)に含浸させ、乾燥機中で、130℃3分

間加熱して溶剤を除去し、プリプレグを作成した。

このプリプレグを8枚重ね、その両側に片面粗化銅箔(35μm)を重ねて、加熱加圧して銅張り積層板を得た。その積層板特性を第2表に示した。

##### 比較例1~2

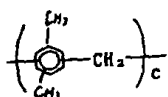
比較例1は、実施例1のエポキシ樹脂を除いて同様に行ったもので、比較例2は、比較例1を200℃で加熱処理し、後硬化させたものである。

比較例1は、硬化が不十分で、誘電率、誘電正接、吸水率が大きく、ガラス転移温度が低い。しかし、後硬化させると良好な性能が得られる。

##### 比較例3

実施例1のプロパルギルエーテル化フェノール・芳香族炭化水素樹脂をプロパルギルエーテル化フェノール樹脂に置き換えて同様に行ったものである。

ガラス転移温度(耐熱性)は高いが、



成分を含まないので、実施例に比べ、誘電率、誘電正接及び吸水率が大きい。

#### 比較例 4

実施例 1 のプロパルギルエーテル化フェノール・芳香族炭化水素樹脂をトリアジン樹脂に置き換えて同様に行ったものである。

比較例 1 と同様に硬化が不十分で、誘電率、耐熱性、吸水率が大きく、ドリル加工時に小さなクラックが発生し易い。

#### 比較例 5

実施例 1 のプロパルギルエーテル化フェノール・芳香族炭化水素樹脂を、特開昭 62-127310 号公報の実施例 1 に従って作成したゴム変性マレイミド樹脂に置き換えて同様に行ったものである。

ゴムとポリマレイミドとの相溶性が充分でないため、ドリル加工時にクラックを発生した。

#### (発明の効果)

本発明による熱硬化性樹脂組成物は、作業性、硬化性が良好で、高 Tg であり、吸水率が小さく耐湿性に優れ、ドリル加工時にクラックの発生もなく、かつ誘電率、誘電正接の値も小さい。

低誘電率積層板、低誘電率多層プリント板用熱硬化性樹脂として、非常に信頼性の高い優れたものである。

第 1 表

|                                 |                     | 合成例 |     | 参考例 |
|---------------------------------|---------------------|-----|-----|-----|
|                                 |                     | 1   | 2   | 1   |
| 処<br>方<br><br>(<br>重<br>量<br>部) | 水酸化カリウム             | 26  | 35  | 53  |
|                                 | 水・アセトン(1/1)         | 400 | 400 | 400 |
|                                 | フェノール芳香族炭化水素樹脂*1    | 100 | -   | -   |
|                                 | ビトキシステレン・スチレン共重合体*2 | -   | 100 | -   |
|                                 | フェノール樹脂 *3          | -   | -   | 100 |
|                                 | 塩化プロパルギル            | 35  | 47  | 71  |
|                                 | フェノール性水酸基の反応率(%)    | 98  | 98  | 97  |

(注) \*1: 三菱瓦斯化学工業製 ニカノール P-100

\*2: 丸善石油化学工業製 マルカリンカー C S T 70

\*3: 住友デュレズ工業製 PR-51470

第2表

|      |                   |     | 実例    |       | 比較例   |       |            |         |         |
|------|-------------------|-----|-------|-------|-------|-------|------------|---------|---------|
|      |                   |     | 1     | 2     | 1     | 2     | 3          | 4       | 5       |
| 組成部  | プロパルギルエーテル化物      |     | 合成例1  | 合成例2  | 合成例1  | 合成例1  | 参考例1       |         |         |
|      | プロパルギルエーテル化物      |     | 100   | 100   | 100   | 100   | 100        | -       | -       |
|      | ビスフェノールA系エポキシ樹脂*  |     | 40    | -     | -     | -     | 40         | -       | -       |
|      | 多官能エポキシ樹脂         | *2  | -     | 40    | -     | -     | -          | -       | -       |
|      | ジシアジアミド           |     | 4     | -     | -     | -     | 4          | -       | -       |
|      | 2-エチル-4-メチルイミダゾール |     | -     | 0.2   | -     | -     | -          | -       | -       |
|      | トリアジン樹脂           | *3  | -     | -     | -     | -     | -          | 100     | -       |
|      | ゴム変性マレイミド樹脂       | *4  | -     | -     | -     | -     | -          | -       | 100     |
|      | ナフチン酸コバルト         |     | -     | -     | -     | -     | -          | 0.1     | -       |
|      | ジクミルパーオキシド        |     | -     | -     | -     | -     | -          | -       | 0.5     |
| 加工条件 | 溶 剤               |     | トルエン  | トルエン  | トルエン  | トルエン  | 1,4-ジオキソラン | ジブチルケトン | ジブチルケトン |
|      | 乾燥温度              | °C  | 130   | 130   | 130   | 130   | 130        | 130     | 170     |
|      | 乾燥時間              | min | 3     | 3     | 3     | 3     | 3          | 3       | 3       |
|      | 成形温度              | °C  | 170   | 170   | 170   | 170   | 170        | 170     | 170     |
|      | 成形時間              | hr  | 2     | 2     | 2     | 2     | 2          | 2       | 2       |
|      | 後硬化温度             | °C  | -     | -     | -     | 200   | -          | -       | -       |
|      | 後硬化時間             | hr  | -     | -     | -     | 5     | -          | -       | -       |
|      | 試験電圧 (1MHz)       | *5  | 3.69  | 3.71  | 4.23  | 3.68  | 3.80       | 4.07    | 3.87    |
|      | 誘電正接 (1MHz)       | *5  | 0.011 | 0.012 | 0.025 | 0.010 | 0.016      | 0.016   | 0.017   |
|      | 鋼線引きはがし強さ         | *5  | kg/cm | 1.6   | 1.6   | 0.10  | 1.6        | 1.5     | 1.0     |
| 特性   | ガラス転移温度           | °C  | 221   | 232   | 187   | 258   | 224        | 188     | 230     |
|      | 吸水率               | *5  | %     | 0.05  | 0.06  | 0.12  | 0.04       | 0.10    | 0.17    |
|      | ドリル加工性            |     | ○     | ○     | ×     | ○     | ○          | ×       | ×       |

(注) \*1: 油化シエールエポキシ樹脂 エピコート828  
 \*2: 油化シエールエポキシ樹脂 エピコート1032  
 \*3: ハイテックポリマー製 Araldy B-30  
 \*4: 特開第52-12710号公報の実施例1に従ってワニスを作成した  
 \*5: JIS-C-6481に従って測定

特許出願人 住友ベークライト株式会社

## 手続補正書

(1) 特許請求の範囲を別紙の通りに補正する。

平成2年 7月 11日

(2) 明細書第3頁12～13行目「下記式(1)の組成で示される」を「下記式(1)で示される」と補正する。

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

平成2年特許願第115060号

(3) 明細書第3頁14～15行目「下記式(11)の組成で示される」を「下記式(11)で示される」と補正する。

## 2. 発明の名称

積層板用熱硬化性樹脂組成物

(4) 明細書第4頁3行目「各組成の」を「各構造単位の」と補正する。

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

名 称 (214)住友ベークライト株式会社

代表取締役 野村 昌夫

(5) 明細書第4頁6行目「各組成の」を「各構造単位の」と補正する。

## 4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲及び発明の詳細な

説明の欄

(6) 明細書第5頁1～2行目「下記式(1)の組成で示されるものである。」を「下記式(1)で示されるもので、樹脂中にそれぞれの構造単位をもつ部分が全体としてa,b,cの比で存在しているものである。」と補正する。

## 5. 補正の内容



(7) 明細書第5頁6行目「各組成の」を「各構造単位の」と補正する。

(8) 明細書第6頁4～5行目「下記式(II)の組成で示されるものである。」を「下記式(II)で示されるもので、樹脂中にそれぞれの構造単位をもつ部分が全体としてd, e, fの比で存在しているものである。」と補正する。

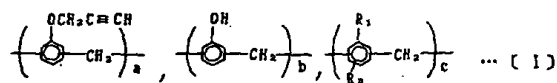
(9) 明細書第6頁8行目「各組成の」を「各構造単位の」と補正する。

以 上

【別 紙】

(1) (A) 下記式(I)で示されるプロパルギルエーテル化フェノール・芳香族炭化水素樹脂又は／及び下記式(II)で示されるプロパルギルエーテル化ヒドロキシステレン・スチレン共重合樹脂と、

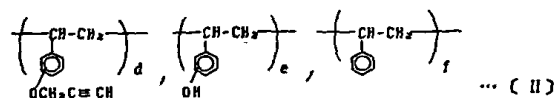
(B) エポキシ樹脂とを含有することを特徴とする積層板用熱硬化性樹脂組成物。



(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: -H 又は -CH<sub>3</sub>)

0 < a, b, c < 100 かつ a + b + c = 100

a, b, cは各構造単位の百分率を示す。



(0 < d, e, f < 100 かつ d + e + f = 100

d, e, fは各構造単位の百分率を示す。)